

섬유소 분해효소의 분자량에 따른 조합처리가 종이의 강도 변화 및 표면 변화에 미치는 영향

김 병 헌

중부대학교 기술공학부

(2001년 1월 20일 접수, 2001년 2월 27일 최종 수정본 접수)

The effect of Several Pulp properties and freeness treated with different sized cellulase

Boung-Hun Kim

Division of Technological Engineering, Joongbu University.

(Received 20 January 2001, in final form 27 February 2001)

Abstract

This study confirmed different results according to the molecular weight and pore properties of treated pulp. In this study the pre-treated enzyme material was increasing the beating speed compared with non-treated one. And it was observed that the change of freeness according to the combination ratio depended upon the pores size of pulp and that fibers became flexible owing to the physical deformation of fibers themselves through pre-treated enzyme increasing the flexibility of fibers to increase the contact area of fiber and thus resulting in the increase of specific surface area, the increase of fiber bonding strength and the increase of beating speed.

I. 서 론

제지공정은 단위공정에 따라 크게 원질공정, 초지공정 및 후처리공정 등으로 구분할 수 있는 데 원질공정은 지료조성공정으로도 불리우며 펄프를 물에 분산시킨 형태의 지료 현탁액에 각종 첨가제를 혼합하고 기계적 처리과정인 고해공정과 불순물 제거과정인 정선공정을 거침으로써 초지 목적에 맞는 지료를 조성시키는 조작이다. 그리고 생물공학(biotechnology)은 생체나 생체물질을 이용하여 제품을 만들거나 개선하는 기술로서 최근 펄프-제지 산업에서 특별한 관심이 집중되고 있는 전문 분야이다. Biopulping이나 biobleaching 혹은 폐액의 생물학적 탈색(bio-discoloration)등은 리그닌-생분해성 미생물의 생체기능을 펄프 제조 공정에 직접적으로 활용하는 것이지만, 미생물로 부터 분리하여 얻어낸 특정한 생체 물질을 펄프제조나 제지공정에 응용함으로써 생산기술의 개발과 품질개선을 도모하고자 하는 노력 또한 연구실과 생산현장에서 활발히 진행되고 있다¹⁾⁵⁾. 여기서의 생체 물질이란 주로 단백질로 구성된 생촉매인 효소(enzyme)를 의미하는 것으로서 효소가 갖는 기질-특이성(specificity)과 높은 촉매기능을 종이 제조 공정에 이용하기 위한 것이며 특히 펄프 처리와 관련된 생체물질로는 셀룰라이스(cellulase), 헤미셀룰로오스(heemicellulose) 및 리그니나이스(ligninase) 등을 들 수가 있다. 이러한 생촉매를 사용하여 크라프트 펄프의 표백성을 개선시키거나 고지의 탈묵효율 증대, 습지의 탈수향상 개선, 피치제거 및 종이물성의 개선 등을 목적으로 한 연구가 국내외에서 광범위하게 진행되고 있다. 따라서 본 연구는 효소의 분자량과 활성도(activity)가 상이한 저분자량 셀룰라이스(Low molecular weight cellulase; Mw 20,000이하, CMC activity 400 unit)와 고분자량 셀룰라이스(High molecular weight cellulase; Mw 20,000~80,000, CMC activity 90,000 unit)를 조합하여 섬유소 표면공극 특성이 다른 침엽수와 활엽수 및 Cotton Linter Pulp 및 고지(OCC)에 처리하여 섬유소 개질에 의한 특성변화를 관찰하여 구성성분 분자량 분포도가 종이의 강도적 특성 및 표면 변화에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 한다.

II. 재료 및 실험

2 1. 실험재료

2 1-1. 펄프본 연구에서 사용된 공시펄프는 2가지의 천연펄프(Sw-BKP, Hw-BKP)와 2가지의 재생펄프(OCC, White ledger)를 사용하였으며, 면섬유 중 종자 부위에서 생성된 비교적 단 섬유장을 갖는 섬유소를 펄프화 하여 시트(sheet)상으로 제조된 Cotton Linter Pulp를 원료로 사용하였으며 각각의 특징은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of pulps

Pulp	Note
OCC (Old Corrugated Container)	OCC was liner base paper manufactured by 100% Korean recycled paper
White ledger	Recycled fine paper
Sw-BKP	Softwood Bleached Kraft Pulp (maker : Arauco Co.)
Cotton Linter Pulp	Alkaline Pulping(Bleached)
Hw-BKP	Hardwood Bleached Kraft Pulp (maker : Cenzbra Co.)

2 1 2. 효소

(주)태평양에서 제조된 청바지 호발제(Textile Cleaning Agent)인 Trichoderma Viride로부터 생산된 효소중 겔-여과법(Gel-filtration) 방식에 의해 분리된 고분자량 셀룰라이스와 고분자량 셀룰라이스를 아세트 완충용액 (pH4.8)으로 희석한 후 Table 2와 같이 조합하여 사용하였다.

Table 2. Coditions of cellulase treatment

High molecular weight cellulase	Low molecular weight cellulase
Control	
100%	0%
60%	40%
40%	60%
0	100%

2-2. 실험방법

2-2-1. 효소처리

고해전 효소처리는 Sheet상의 펄프를 잘게 잘게 찢어 아세트 완충용액(pH4.8)을 이용 10%농도로 해리후 50℃ 물 중탕에서 0.3% 농도의 효소를 처리하여 1시간 동안 효소반응을 시킨 후 고해하였다.

2-2-2. 수초지 제작

전처리후 고해처리한 각각의 지료는 TAPPI 표준 원형수초지기를 이용하여 평량 60g/m² 으로 수초지를 제작하였다.

2-2-3. 수초지 물성측정

가. 조습처리

각각의 수초지는 TAPPI 표준 T402 om-88에 따라 23±1℃, 상대습도 50±2%로 조절된 항온항습실에서 24시간 이상 조습처리를 실시한 후 물성을 측정하였다^{6,7)}.

나. 강도적 성질 측정

조습처리된 수초지는 인장강도(T489 om-88), 인열강도(T414 om-88), 파열강도(T403-85), 내절도(T511 om-88)를 측정하여 각각 열단장, 인열지수, 파열지수를 산출하였다.

2-2-4. 섬유 이미지 분석(Image analyzer)

전처리후 각각의 시료는 분쇄기를 이용하여 75,000 회전속도에서 해리하여 슬라이드 상에서 이미지 분석으로 섬유의 표면을 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

3-1. 저분자량(LMw) 및 고분자량(HMw) 셀룰라이스 혼합물의 처리에 의한 종이의 강도변화

효소 전처리에 의한 강도적 성질을 평가하기 위하여 열단장, 파열지수, 인열지수, 내절도 등을 측정하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 효소처리한 실시한 펄프는 섬유가 연화처리 되어있어서 같은 고해시간에서도 고해가 빨리 진행되므로 효소처리에 의한 밀도의 변화는 대부분 상승하였다. 이로인해 효소처리에 의한 밀도의 변화는 고해속도의 증가와 WRV의 상승과 미루어 볼 때 효소처리에 의한 섬유의 유연성증대에 의해 섬유간 접합력이 증가한데 기인된 것이라 사료된다. 또한 종이의 물성에 있어서는 Sw-BKP의 경우는 H-100:L-0, Hw-BKP의 경우는 H-0:L-100, Cotton linter의 경우는 H-100:L-0,

Table. 3 Effect of paper physical properties treated with high and low molecular weight cellulase components in the different fibers

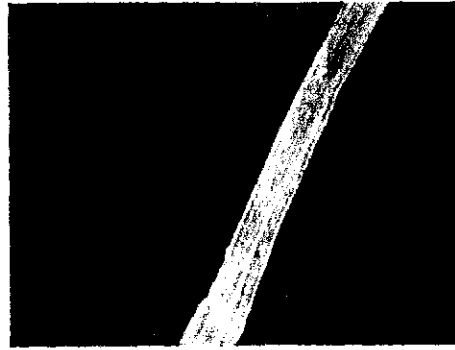
Treatments	Density (g/cc)	Breaking length(km)	Tear index (mN*m ² /g)	Burst index, (Kgf/cm ² *m ² /g)	Folding
Control	0.78	8.64	11.70	0.0450	764
Sw-BKP(H-100:L-0)	0.79	9.10	11.49	0.0507	752
Sw-BKP(H-60:L-40)	0.82	7.96	7.19	0.0385	326
Sw-BKP(H-40:L-60)	0.79	8.41	9.43	0.0400	359
Sw-BKP(H-0:L-100)	0.79	9.18	9.27	0.0479	878
Control	0.65	4.56	5.99	0.0146	11
Hw-BKP(H-100:L-0)	0.66	4.89	4.45	0.0161	12
Hw-BKP(H-60:L-40)	0.67	4.81	3.93	0.0160	9
Hw-BKP(H-40:L-60)	0.67	4.27	4.56	0.0137	9
Hw-BKP(H-0:L-100)	0.68	5.32	5.47	0.0203	21
Control	0.65	5.17	20.86	0.0275	533
Cotton linter(H-100:L-0)	0.67	5.73	20.59	0.0321	711
Cotton linter (H-60:L-40)	0.72	5.94	19.76	0.0319	1045
Cotton linter (H-40:L-60)	0.71	6.08	18.56	0.0325	941
Cotton linter (H-0:L-100)	0.68	4.75	20.10	0.0321	652
Control	0.62	4.76	6.50	0.0152	20
OCC(H-100:L-0)	0.66	4.81	7.33	0.0156	23
OCC(H-60:L-40)	0.64	4.76	6.15	0.0150	18
OCC(H-40:L-60)	0.63	4.53	6.49	0.0158	21
OCC(H-0:L-100)	0.63	4.64	6.89	0.0165	21

H-60:L-40, H-40:L-L60, OCC의 경우는 H-100:L-0이 물성항상이 뚜렷하게 나타났다. 이는 강도적 성질이 섬유간 결합력과 상관관계가 있기 때문에 지료의 효소 전처리를 통하여 섬유간 결합력을 증대시킬 수 있었기 때문이라 판단된다.

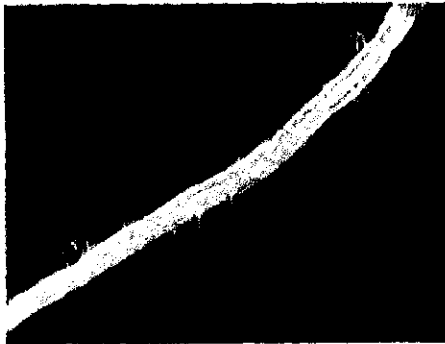
3 4. 저분자량 셀룰라이스(LMw) 및 고분자량 셀룰라이스(HMw) 혼합물 처리에 의한 섬유표면 변화

효소 전처리된 각각의 섬유들의 표면적인 형태의 변화를 알아보기 위하여 이미지 분석을 이용하여 관찰하였다. Photo 1-4는 각각의 섬유가 효소 전처리에 의하여 변화되는 섬유형태를 비교하고자 효소 전처리를 실시하지 않은 섬유(Control)를 효소 전처리를 실시한 시료(H:100-L:0~H-0:L-100)를 비교 검토하였다. 그 결과 효소 전처리에 의해 섬유표면에 많은 외부 피브릴화가 발생한 것을 관찰하였다. 효소 전처리 섬유(H:100-L:0~H-0:L-100)는 효소의 섬유소 침투정도의 영향으로 인하여 섬유표면에 외부 피브릴화가 관찰되었으며, 표면이 매끄러운 효소 전처리를 가하지 않은 섬유(Control)를 비교해볼 때 효소 전처리한 섬유의 외부 표면이 많이 노출된 형태를 관찰할 수 있다. 이것은 효소 전처리를 통하여 섬유자체의 형태적 변형으로 인해 섬유가 연화되어 섬유의 유연성이 증가하여 섬유의 접촉면적이 증가하여 비표면적의 증가, 섬유간 결합력의 증가 고해속도의 증가를 가져온 것으로 사료된다. 이와 같은 결과는 WRV의 증가 및 종이 강도에서도 확인할 수 있었으며 고해시 효과적인 고해가 유도된 결과에 기인 한 것으로 판단된다.

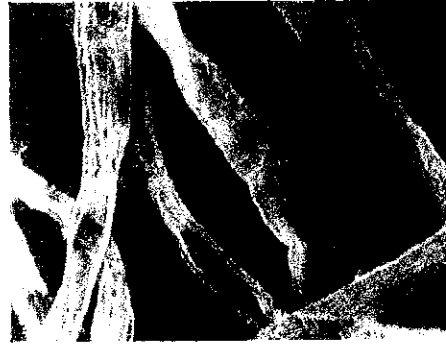
섬유소 분해효소의 분자량에 따른 조합처리가 종이의 강도 변화 및 표면 변화에 미치는 영향



Control



H-100:L-0



H-60:L-40

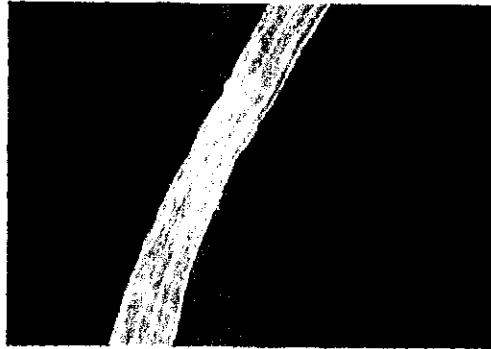


H-40:L-60



H-0:L-100

Photo. 1. Scanning electron micrographs of cellulase treated on fibers(Sw-BKP).



Control



H-100:L-0



H-60:L:40



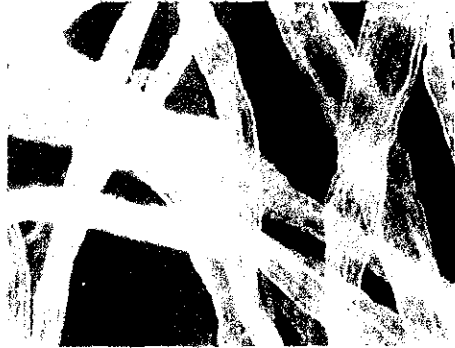
H-40:L:60



H-0:L:100

Photo. 2. Scanning electro micrographs of cellulase treated on fibers(Hw-BKP).

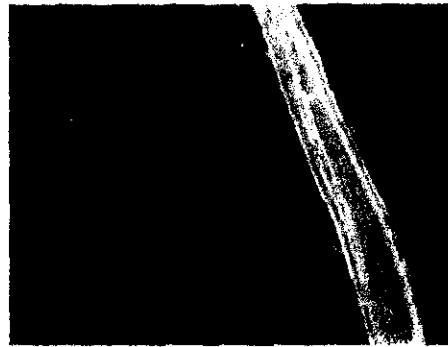
섬유소 분해효소의 분자량에 따른 조합처리가 종이의 강도 변화 및 표면 변화에 미치는 영향



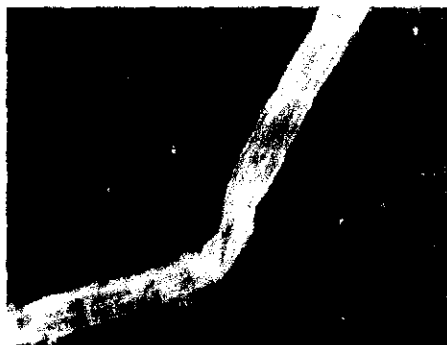
Control



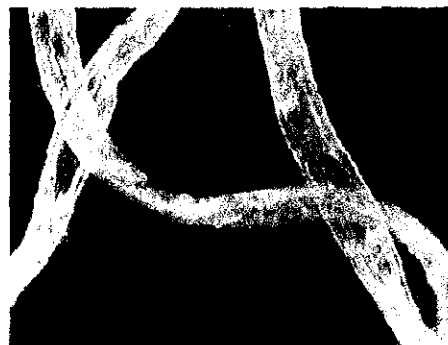
H-100:L-0



H-60:L:40



H-40:L:60



H-0:L:100

0

Photo. 3. Scanning electro micrographs of cellulase treated on fibers(Cotton linter).



Control



H-100:L-0



H-60:L-40



H-40:L-60



H-0:L-100

Photo. 4. Scanning electro micrographs of cellulase treated on fibers(OCC).

IV. 결 론

1. 효소처리에 의한 섬유의 유연성증대에 의해 섬유간 접합력이 증가한데 기인된 것이라 사료되며, 종이의 물성에 있어서는 Sw-BKP의 경우는 H-100:L-0, Hw-BKP의 경우는 H-0:L-100, Cotton linter의 경우는 H-100:l-0, H-60:L-40, H-40:L-L60, OCC의 경우는 H-100:L-0이 물성 향상이 뚜렷하게 나타났다. 이는 강도적 성질이 섬유간 결합력과 상관관계가 있기 때문에 자료의 효소 전처리를 통하여 섬유간 결합력을 증대시킬 수 있었기 때문이라 판단된다.

2. 효소 전처리를 통하여 섬유자체의 형태적 변형으로 인해 섬유가 연화되어 섬유의 유연성이 증가하여 섬유의 접촉면적이 증가하여 비표면적의 증가, 섬유간 결합력의 증가, 고해속도의 증가를 가져온 것으로 사료된다.

참고문헌

- (1) 김병현, 전양 : 화학펄프 고해시 셀룰로오스 분해효소의 조효소별 농도조합에 의한 펄프섬유 표면 개질효과 분석, 펄프종이기술, **28권 3호**, 1996.
- (2) 김병현, 전양 : 제지공정 적용을 위한 Cellulase 정제특성 및 처리 조건 선정에 관한 연구, 펄프종이기술, **30권 1호**, 1998.
- (3) 김병현, 전양 : Cellulase 구성 요소별 처리에 의한 펄프섬유의 특성변화, 펄프종이기술, **30권 2호**, 1998.
- (4) A·Bourret, Crystallite Features of Valonia Cellulose by Electron Diffraction and Dark Field Electron Microscopy, BiopolymersII: 893, 1972.
- (5) Chanzy·H and Henrissat·B, unisirectional degradation of Valonia cellulose microcrystals subjected to cellulase action, **FEBS 184(2)**, 1985.
- (6) E·B·Cowling, properties of cellulose and lignocellulosic Materials as substrated for Enzymatic Conversion processes, Biotechnol and Bioeng·sym p·(6) : 95, 1976.
- (7) Ganapati, R·Bhat, John, A·Heltmann, and Thomas, W·Joyce, Novel techniques for enhancing the strength of secondary fiber, **TAPPI 74(12)**, 1991.